

525841

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004)

PCT

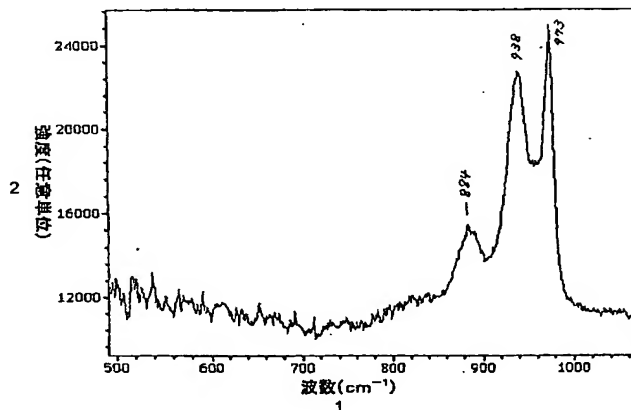
(10) 国際公開番号  
WO 2004/020090 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01J 27/19, 37/02, C10G 45/08 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011025 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩田 好喜  
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 29 日 (29.08.2003) (IWATA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒335-8502 埼玉県 戸田市  
(25) 国際出願の言語: 日本語 新曽南三丁目 17 番 35 号 株式会社ジャパンエナ  
(26) 国際公開の言語: 日本語 ジー内 Saitama (JP).  
(30) 優先権データ: 特願2002-252261 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002) JP (74) 代理人: 川北 喜十郎 (KAWAKITA, Kijuro); 〒160-0022  
東京都 新宿区 新宿五丁目 1 番 15 号 新宿MMビル  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会 Tokyo (JP).  
社ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORA- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
TION) [JP/JP]; 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門二丁目 BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
10 番 1 号 DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
Tokyo (JP). ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROFINING CATALYST

(54) 発明の名称: 水素化精製触媒の製造方法



1...WAVE NUMBER (cm<sup>-1</sup>)  
2...INTENSITY (ARBITRARY UNIT)

(57) Abstract: A method for producing a hydrofining catalyst, which comprises preparing a fluid containing molybdenum, phosphorus and cobalt or nickel to be carried, and contacting a carrier comprising an inorganic porous oxide with the fluid, wherein the fluid has the mole ratio of molybdenum to phosphorus of 2.5 to 7.0, the mole ratio of the sum of molybdenum, cobalt and nickel to phosphorus of 3.5 to 9.0, and the ratio of molybdenum to the sum of cobalt and nickel of 1.9 to 2.8, and wherein the fluid has a pH of 2 to 5 and exhibits a spectrum of Raman spectroscopy having a peak top in the range of 965 to 975 cm<sup>-1</sup>. A catalyst produced by the method is excellent in desulfurization activity.

(57) 要約: 水素化精製触媒の製造方法は、モリブデン、リンおよびコバルトまたはニッケルを含む担持液を調製し、無機多孔質酸化物からなる担体を担持液に接触させる工程を含む。担持液中のリンに対するモリブデンのモル比が 2.5 ~ 7.0 であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が 3.5 ~ 9.0 であり、かつ、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比が 1.9 ~ 2.8 である。担持液の pH が、2 ~ 5 であり、担持液のラマン分光ス

[続葉有]

WO 2004/020090 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 水素化精製触媒の製造方法

## 技術分野

本発明は石油などの炭化水素油の脱硫、脱窒素などに用いられる水素化精製触媒の製造方法に関し、特に、水素化活性金属を担持する方法に関する。

## 背景技術

従来、水素化精製触媒は、アルミナなどの多孔性の無機酸化物からなる担体に脱硫能、脱メタル能、水素化能などを有する活性金属を担持することで製造されている。水素化精製は、水素の存在下で炭化水素油と水素化精製触媒を接触させるものであり、炭化水素油中に含まれるヘテロ元素、すなわち硫黄、窒素、および金属分(バナジウム、ニッケル、鉄など)を除去することができる。このような触媒に関しては、ヘテロ元素の除去能力を向上させるため、活性金属、担体の性質、細孔構造、活性金属の担持方法などについて種々検討がなされてきた。

担持液については、金属成分を安定に溶解させるために、金属塩、有機酸、無機酸などの配合が検討されている。例えば、特開平6-277520では、モリブドリン酸のような複合酸塩と、コバルトなどの炭酸塩を含む担持液を用いる水素化脱硫触媒の製造方法が開示されている。特許2575168では、酸化モリブデン、炭酸ニッケル、リン酸、メルカプトカルボン酸を含む担持液を用いる水素化処理用触媒の製造方法が開示されている。特開平4-265158では、炭酸コバルト、リン酸、酸化モリブデン、硝酸を含む担持液を用いる水素化触媒の調製方法が開示されている。米国特許3840472には、リン酸溶液に炭酸ニッケルと酸化モリブデンを加えて還流することによりリン含有量が少なく、安定な担持液が得られることが開示されている。

本出願人は、特開平2000-42413で、モリブデン酸アンモニウム、炭酸コバルト、炭酸ニッケル、リン酸及びクエン酸を含む担持液を用いる水素化精製触媒の調製

方法を開示した。この担持液には比較的多量のクエン酸が用いられているために本発明で意図しているような錯体が形成されておらず、その結果、得られた触媒の活性が十分ではない。

#### 発明の開示

本発明の目的は、担持液、特には比較的リン含有量の少ない担持液組成を改良することにより、触媒の活性をさらに優れたものにすることにある。

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を進めた結果、モリブデン、リンおよびコバルトまたはニッケルの組成比が特定の範囲にあり、特定のpHである担持液を用いた場合に、優れた脱硫性能を有する触媒が調製できることを見出した。

すなわち、本発明による水素化精製触媒の製造方法は、無機多孔質酸化物からなる担体に、担持液を接触させることで、モリブデン、リンおよびコバルトまたはニッケルを含有する水素化精製触媒を製造する方法において、モリブデン、リンおよびコバルトまたはニッケルを含む担持液を調製し、担体を担持液に接触させる工程を含み、担持液中のリンに対するモリブデンのモル比が2.5～7.0であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が3.5～9.0であり、かつ、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比が1.9～2.8であり、担持液のpHが、2～5であり、担持液のラマン分光スペクトルが、 $965\text{ cm}^{-1}$ から $975\text{ cm}^{-1}$ の間にピークトップを有するものである。

本発明の製造方法において、担体を担持液に接触させる工程の後に、酸化雰囲気下で焼成する工程を含むことが好ましい。また、担持液のラマン分光スペクトルが、 $935\text{ cm}^{-1}$ から $945\text{ cm}^{-1}$ の間にピークトップを有し、 $965\text{ cm}^{-1}$ から $975\text{ cm}^{-1}$ の間のピークトップが、 $935\text{ cm}^{-1}$ から $945\text{ cm}^{-1}$ の間のピークトップよりも高いことが好ましい。また、担持液のラマン分光スペクトルが、 $965\text{ cm}^{-1}$ から $975\text{ cm}^{-1}$ の間のピークトップよりも低い $1040\text{ cm}^{-1}$ から $1050\text{ cm}^{-1}$ の間のピークトップを有するか、または、 $1040\text{ cm}^{-1}$ から $1050\text{ cm}^{-1}$ の間のピークトップを

有さないことが好ましい。また、担持液中のリンに対するモリブデンのモル比が4.1～6.5であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が5.0～9.0であり、かつ、担持液のpHが3～5であることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、担持液6605のラマン分光を示す図である。

図2は、担持液5207のラマン分光を示す図である。

図3は、担持液6614のラマン分光を示す図である。

図4は、担持液6618のラマン分光を示す図である。

図5は、担持液5209のラマン分光を示す図である。

図6は、担持液6607のラマン分光を示す図である。

図7は、担持液6610のラマン分光を示す図である。

#### [担体]

触媒に用いる担体としては、一般に、触媒担体として用いられている無機物から調製されるのであれば何れでも支障なく、例えば、周期律表II族、III族またはIV族元素の酸化物からなるものが挙げられる。特に、シリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、ボリア、チタニア、カルシア、酸化亜鉛等の酸化物の少なくとも1種類を使用できる。このうち、アルミナ( $\alpha$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\eta$ 、 $\chi$ 等の各結晶構造)、シリカーアルミナ、シリカ、アルミナーマグネシア、シリカーマグネシア、アルミナーシリカーマグネシア等からなるもの、特に $\gamma$ -アルミナからなるものが好ましい。また、触媒の形状は、球状、円柱状、三葉型または四葉型等のいかなる形状でも使用に支障はない。

灯油留分、軽油留分、減圧軽油留分などの中間留分の水素化精製触媒として好ましい担体の性状は、以下のとおりである。窒素ガス吸着法で測定した比表面積が100～400 $\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは200 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、細孔容積が0.3～1 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、特に好ましくは0.5 $\text{cm}^3/\text{g}$ 以上であり、中央細孔直径が3～20nm、特に好ましくは4～12nmである。なお、本明細書で中間留分とは、50%留出温度が480℃未満の留分である。通常、中間留分の90%留出温度は、580℃以下である。

また、通常、減圧軽油留分は、50%留出温度が360～460℃、90%留出温度が460～560℃の留分である。

重質油の水素化精製触媒として好ましい担体の性状は、以下のとおりである。窒素ガス吸着法で測定した比表面積が好ましくは100～400 m<sup>2</sup>/g、特に好ましくは150 m<sup>2</sup>/g以上である。窒素ガス吸着法で測定した細孔容積が好ましくは0.3～1 cm<sup>3</sup>/g、特に好ましくは0.5 cm<sup>3</sup>/g以上であり、中央細孔直径が好ましくは3～20 nm、特に好ましくは7～20 nmである。なお、本明細書で重質油とは、残炭分が1%以上含む留分であり、常圧蒸留残さ油、減圧蒸留残さ油などが例示される。

#### [担持液]

本発明に用いる担持液の組成は、リンに対するモリブデンのモル比（担持液に含まれるモリブデンのモル数をリンのモル数で割った値であり、以下、「Mo/Pの比」ともいう）が2.5～7.0であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比（担持液に含まれるモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル数をリンのモル数で割った値であり、以下、「(Mo+Co+Ni)/Pの比」ともいう）が3.5～9.0であり、かつ、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比（担持液に含まれるモリブデンのモル数を、コバルトおよびニッケルの合計のモル数で割った値であり、以下、「Mo/(Co+Ni)の比」ともいう）が1.9～2.8であり、特に、リンに対するモリブデンのモル比が4.1～6.5であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が5.0～9.0であることが好ましい。また、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比が2.2～2.8であることが好ましい。本発明に用いる担持液のpHは、2～5、好ましくは3～5である。

モリブデンは、酸化物、アンモニウム塩、塩化物などの化合物として担持液に加えることができ、その濃度は0.1～6モル/リットル、特に0.2～3モル/リットルが好ましい。コバルト、ニッケルは、炭酸塩、硝酸塩、塩化物などの化合物として担持液に加えることができ、その濃度は0.1～3モル/リットル、特に0.05～2モ

ル／リットルが好ましい。リンは、リン酸、亜リン酸、リン酸アンモニウム、リンモリブデン酸などの化合物として担持液に加えることができ、その濃度は0.01～2モル／リットル、特に0.05～1モル／リットルが好ましい。また、本発明の範囲内であれば、過酸化水素、過マンガン酸塩等の酸化剤または還元剤やポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーなどを担持液に添加してもよい。リン酸以外の無機酸および有機酸は添加しないことが好ましい。

本発明に用いる担持液は、ラマン分光スペクトルにおいて $970\text{ cm}^{-1}$ 付近( $965\sim 975\text{ cm}^{-1}$ 、特に $970\sim 975\text{ cm}^{-1}$ )にピークを有する。このピークは、モリブドリン酸イオンによるものではなく、コバルトまたはニッケルと、モリブデンおよびリンを特定の比率で含む錯イオンによるものと考えられる。

クエン酸などの有機酸を含有させると、 $940\text{ cm}^{-1}$ 付近( $935\sim 945\text{ cm}^{-1}$ )にピークを有することとなる。これは有機酸を含む錯体が形成されるためと考えられるが、このようなピークは、 $970\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークよりも小さいこと、特に実質的ピークが無い( $970\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの10%以下の高さである)ことが好ましい。硝酸を含有させると、 $1045\text{ cm}^{-1}$ 付近( $1040\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ )にピークを有することとなる。これは硝酸イオンによるものと考えられるが、このようなピークは、 $970\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークよりも小さいこと、特に実質的ピークが無い( $970\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの10%以下の高さである)ことが好ましい。

#### [担持方法]

本発明では、前述した担体と担持液とを接触させた後に、酸化雰囲気下で焼成することが好ましい。接触させる方法は、ポアフィリング法、浸析法などとして知られる方法が用いられ、特にポアフィリング法が好ましく用いられる。ポアフィリング法は、担体にその細孔容量と同程度(細孔容量の0.2～5倍容量)の担持液を霧状にするなどの方法で均一に担体に接触させる方法である。

酸化雰囲気としては、空気、または、酸素を十分に含む雰囲気が用いられる。焼成は、

400℃～800℃、好ましくは400～600℃、特に450～550℃の温度範囲で行われ、焼成温度までの昇温時間は10～240分、焼成温度での保持時間は1～240分が好適である。好ましくは焼成の前に乾燥が行われる。乾燥は、通常は、50～180℃、好ましくは80～150℃の温度範囲で、10分～24時間行われる。

#### [水素化精製触媒]

本発明による触媒の好ましい組成は、モリブデンを金属元素重量として3～20重量%、特に7～18重量%、コバルトおよびニッケルを金属元素重量として0.5～8重量%、特に1～5重量%、リンをリン元素重量として0.1～5重量%、特に0.2～3重量%であり、各成分の組成比は担持液中の組成比とほぼ同じである。水素化精製に用いる前の触媒中に有機物は実質的に含まれておらず、具体的には、炭素元素重量として0.2重量%以下、特に0.1重量%以下である。

本発明による触媒中の各担持成分の比率は、触媒内部で均一となり、特にリンの分散性に優れる。リンは、担持液を含浸後に担体中のアルミニウムと化合物を形成するため、その後の焼成によっても分布が変化せず、担持液の分布がそのまま担持液に反映される結果、触媒内部で均一に分布する。

中間留分に用いる水素化精製触媒の場合には、窒素ガス吸着法で測定した比表面積が50～350m<sup>2</sup>/g、より好ましくは150～300m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.1～1cm<sup>3</sup>/g、より好ましくは0.3～0.8cm<sup>3</sup>/g、中央細孔直径は3～20nm、より好ましくは4～12nmの範囲になるようにするとよい。

重質油に用いる水素化精製触媒の場合には、窒素ガス吸着法で測定した比表面積が50～350m<sup>2</sup>/g、より好ましくは150～300m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.1～1cm<sup>3</sup>/g、より好ましくは0.3cm<sup>3</sup>/g以上、中央細孔直径は3～20nm、より好ましくは7～20nmの範囲になるようにするとよい。

触媒形状は、柱状、球状、タブレット状を用いることができるが、特に、柱状の形状



が好ましく、柱状物の断面形状は、円、3つ葉、4つ葉状等いずれでもよい。その断面寸法は、直径として0.1mm~10mmを用いることができるが、0.7~3mmが好ましい。この触媒は、使用に先立って、硫黄含有化合物と接触させることで硫化処理される。用いられる硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルジサルファイド、ブチルメルカプタン、ジメチルメルカプタンなどがあげられる。硫化処理は、反応器に触媒を充填する前、または、充填した後に行なう。

#### [水素化精製]

本発明による触媒は、直留または分解系の中間留分、ナフサ、灯油、減圧軽油、重質油、残さ油などを原料油とする水素化精製に用いることができる。直留または分解系の中間留分、特に減圧軽油の原料油に対して好ましく用いられる。また、常圧残さ油、減圧残さ油などの重質油の原料油に対して好ましく用いられる。

本発明による水素化精製条件は、反応温度が250~500℃、より好ましくは300~450℃、反応圧力が1~30MPa、好ましくは3~20MPa、水素流量が水素/油比で50~5000L/L、より好ましくは100~2000L/L、および液空間速度(LHSV)が0.1~10/時、より好ましくは0.2~5/時の範囲から適宜選定することができる。

#### 実施例

以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、この実施例は本発明の権利範囲を限定するものではない。

#### [担持液の調製]

イオン交換水60gに85%リン酸3.6g(関東化学(株)製)を加えて、80℃に加熱し、三酸化モリブデン39.5g(太陽鋳工(株)製)、45.6%炭酸コバルト9.7g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.8g(日本化学産業(株)製)を加え、80℃で攪拌しながら溶解し、さらに、85%リン酸3.6gを加えて、室温まで放冷して、pH3.4の担持液6605を得た。

イオン交換水60gに85%リン酸3.1g(関東化学(株)製)を加えて、80℃に加熱し、三酸化モリブデン39.3g(太陽鋳工(株)製)、45.6%炭酸コバルト9.7g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.7g(日本化学産業(株)製)を加え、80℃で攪拌しながら溶解し、さらに、85%リン酸3.2gを加えて、室温まで放冷して、pH4.1の担持液5207を得た。

イオン交換水60gに85%リン酸3.6g(関東化学(株)製)を加えて、80℃に加熱し、三酸化モリブデン39.1g(太陽鋳工(株)製)、45.6%炭酸コバルト9.6g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.7g(日本化学産業(株)製)を加え、80℃で攪拌しながら溶解し、さらに、85%リン酸1.1gを加えて、室温まで放冷して、pH4.9の担持液6614を得た。

イオン交換水60gに85%リン酸5.4g(関東化学(株)製)を加えて、80℃に加熱し、三酸化モリブデン40.0g(太陽鋳工(株)製)、45.6%炭酸コバルト9.9g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.8g(日本化学産業(株)製)を加え、80℃で攪拌しながら溶解し、さらに、85%リン酸5.4gを加えて、室温まで放冷して、pH2.3の担持液6618を得た。

イオン交換水60gに85%リン酸6.9g(関東化学(株)製)を加えて、80℃に加熱し、三酸化モリブデン40.3g(太陽鋳工(株)製)、45.6%炭酸コバルト9.1g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.4g(日本化学産業(株)製)を加え、80℃で攪拌しながら溶解し、さらに、85%リン酸6.9gを加えて、室温まで放冷して、pH1.1の担持液5209を得た。

イオン交換水60gに85%リン酸3.6g(関東化学(株)製)を加えて、80℃に加熱し、三酸化モリブデン39.5g(太陽鋳工(株)製)、45.6%炭酸コバルト9.7g(関西触媒化学(株)製)、45.0%炭酸ニッケル4.8g(日本化学産業(株)製)を加え、80℃で攪拌しながら溶解し、さらに、85%リン酸3.6gを加えて、

室温まで放冷した後、クエン酸30.0g（関東化学（株）製）を加えて、pH0.6の担持液6607を得た。

イオン交換水60gに85%リン酸7.1g（関東化学（株）製）、クエン酸30.0g（関東化学（株）製）を加えて、80℃に加熱し、45.6%炭酸コバルト9.7g（関西触媒化学（株）製）、45.0%炭酸ニッケル4.8g（日本化学産業（株）製）を加え、室温まで放冷し、アンモニウムヘプタモリブデート48.9（和光純薬工業（株）製、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）を加えて溶解し、pH3.7の担持液6610を得た。

#### [担持液の評価]

担持液をラマン分光により評価した。RENISHAW社製SYSTEM-1000型顕微ラマンによってHe-Neレーザーを使用し、分解能 $2\text{cm}^{-1}$ 、測定スポット $10\mu\text{m}\phi$ 、露出時間60秒で積算し測定した。担持液6605、5207、6614、6618、5209、6607、6610の測定結果を図1～7にそれぞれ示した。

各担持液のリンに対するモリブデンのモル比（ $\text{Mo}/\text{P}$ の比）、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比（ $(\text{Mo} + \text{Co} + \text{Ni})/\text{P}$ の比）、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比（ $\text{Mo}/(\text{Co} + \text{Ni})$ の比）、pH、および、ラマン分光のピークトップを表1にまとめる。表中で「弱」は、「強」のピークの高さの10%以下のピークを示す。なお、全ての担持液で $1040\sim 1050\text{cm}^{-1}$ の間にピークは見られなかった。

モリブデン／リンのモル比が2.5～7.0であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が3.5～9.0であり、かつ、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比が2.2～2.8であり、有機酸を含まず、担持液のpHが2～5である場合に、 $935\sim 945\text{cm}^{-1}$ と $970\sim 975\text{cm}^{-1}$ に2つのラマン分光のピークトップを有する。

リンに対するモリブデンのモル比が4.1～6.5であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が5.9～9.0であり、かつ、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比が2.2～2.8であり、有機酸を含まず、担持液のpHが3～5である場合に、 $935\sim 945\text{ cm}^{-1}$ と $970\sim 975\text{ cm}^{-1}$ に2つのラマン分光のピークトップを有し、さら、 $970\sim 975\text{ cm}^{-1}$ のピークトップが $935\sim 945\text{ cm}^{-1}$ のそれよりも強く（高く）なることがわかる。

【表1】

| 担持液#   |                          | #6605 | #5207 | #6614 | #6618 | #5209 | #6607 | #6610 |
|--|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| モ<br>ル<br>比                                      | Mo/Pの比                   | 4.29  | 5.04  | 6.30  | 2.82  | 2.19  | 4.32  | 4.12  |
|  | (Mo+Co+Ni)/Pの比           | 6.03  | 7.05  | 8.96  | 3.97  | 3.03  | 6.14  | 5.84  |
|  | Mo/(Co+Ni)の比             | 2.47  | 2.51  | 2.37  | 2.46  | 2.60  | 2.36  | 2.41  |
| pH   |                          | 3.4   | 4.1   | 4.9   | 2.3   | 1.1   | 0.6   | 3.7   |
| ラ<br>マ<br>ン<br>分<br>光<br>の<br>ピー<br>ク<br>ト<br>ップ | 935～945 $\text{cm}^{-1}$ | 弱     | 弱     | 弱     | 強     | 強     | 強     | 強     |
|  | 965～975 $\text{cm}^{-1}$ | 強     | 強     | 強     | 弱     | なし    | なし    | なし    |

## 【触媒の調製】

表1に示した担持液をポアフィリング法で触媒担体にそれぞれ含浸させた。触媒担体は、 $\gamma$ -アルミナを主成分とする1/16" 3葉ペレット状であり、窒素ガス吸着法で測定した比表面積 $251\sim 262\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔直径 $2\sim 60\text{ nm}$ の範囲の細孔容積 $0.65\sim 0.66\text{ cm}^3/\text{g}$ 、中央細孔径 $7.8\sim 8.3\text{ nm}$ である。含浸物を $130^\circ\text{C}$ で一晩乾燥後、通気式ロータリーキルンで空气中 $500^\circ\text{C}$ 、30分間焼成して触媒（触媒6605、触媒5207、触媒6614、触媒6618、触媒5209、触媒6607、触媒6610）を調製した。これらの触媒の担持液、窒素ガス吸着法で測定した比表面積、細孔直径 $2\sim 60\text{ nm}$ の範囲の細孔容積・中央細孔直径、担持金属含有量を表2にまとめる。

【表 2】

| 触媒#                     | #6605 | #5207 | #6614 | #6618 | #5209 | #6607 | #6610 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 担持液#                    | #6605 | #5207 | #6614 | #6618 | #5209 | #6607 | #6610 |
| 比表面積(m <sup>2</sup> /g) | 188   | 198   | 197   | 180   | 179   | 214   | 209   |
| 細孔容積(m <sup>3</sup> /g) | 0.44  | 0.45  | 0.45  | 0.42  | 0.42  | 0.43  | 0.43  |
| 中央細孔直径(nm)              | 7.7   | 7.5   | 7.8   | 8.0   | 7.8   | 7.3   | 7.3   |
| Mo含有量<br>(質量%)          | 12.5  | 12.8  | 12.5  | 12.5  | 12.6  | 12.7  | 12.9  |
| Co含有量(質量%)              | 2.09  | 2.13  | 2.18  | 2.09  | 1.97  | 2.22  | 2.21  |
| Ni含有量(質量%)              | 1.02  | 1.00  | 1.05  | 1.03  | 1.00  | 1.10  | 1.08  |
| P含有量(質量%)               | 0.94  | 0.82  | 0.64  | 1.43  | 1.86  | 0.95  | 1.01  |
| 炭素含有量<br>(質量%)          | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.02  | 0.05  |
| 相対脱炭活性                  | 114   | 108   | 112   | 104   | 100   | 101   | 100   |

## 【触媒の分析】

触媒6605、6614、6618、6607、6610を3つ葉ペレット状の長さ方向に垂直に切断し、その破断面をEPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）装置（日本電子製走査型JCMA33型）によって線分析を行った。このEPMA測定では加速電圧20kV、プローブ電流0.1μA、ビーム径10μmφにて破断面に電子線を照射して、発生した固有X線を測定してMo、Co、Ni、Al、Pの分布を調べた。3つ葉の破断面において先端外壁から他端の窪み部外壁までを0.01mm毎にMo/Al、Co/Al、Ni/Al、P/Al、Mo/Pの強度比をとり、その標準偏差を平均値で除した値を表3に示した。触媒6605、6614は、他の触媒に比べて、モリブデンなどの担持金属の分布が均一になっていることがわかる。

【表 3】

| 触媒 #    | #6605  | #6614  | #6618  | #6607  | #6610  |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Mo / Al | 0. 199 | 0. 169 | 0. 267 | 0. 254 | 0. 238 |
| Co / Al | 0. 169 | 0. 129 | 0. 224 | 0. 192 | 0. 136 |
| Ni / Al | 0. 138 | 0. 178 | 0. 269 | 0. 154 | 0. 122 |
| P / Al  | 0. 259 | 0. 191 | 0. 228 | 0. 437 | 0. 135 |
| Mo / P  | 0. 182 | 0. 308 | 0. 357 | 0. 207 | 0. 288 |

## 【触媒活性の評価】

表 2 に示す触媒を使用して、中東系減圧軽油を原料油とした水素化精製実験を行った。原料油の性状は、残炭分：0. 57 重量％、密度：0. 9277 g / cm<sup>3</sup>、硫黄分：2. 51 重量％、窒素分：1060 重量 ppm、10% 留出温度：314℃、50% 留出温度：410℃、90% 留出温度：524℃である。水素化精製の反応は触媒 100 cm<sup>3</sup> を充填した内直径 2. 5 cm、長さ 100 cm のリアクターを使用し、軽油に二硫化炭素を 1 重量％溶解した油にて硫化処理し、水素化精製反応条件は、水素純度：99. 9% 以上、水素圧力：8. 0 MPa、液空間速度：2. 0 hr<sup>-1</sup>、水素 / オイル比：230 NL / L とした。反応温度 350℃、370℃、390℃で採取した生成油中の硫黄分を分析し、脱硫に関する反応次数を 1. 5 次として、各触媒について脱硫反応速度定数を求め、触媒 6610 を基準（100）として比較した結果を相対脱硫活性として表 2 に併せて示した。

## 産業上の利用可能性

本発明は、コバルトまたはニッケルとモリブデンおよびリンを特定比率で含み、特定 pH 範囲にある担持液に担体を接触させるものであり、この担持液中の金属成分は特有構造の錯体を形成しており、この錯体により、担体に金属成分を担持することにより、触媒に優れた水素化精製性能を賦与することができる。

## 請求の範囲

1. 無機多孔質酸化物からなる担体に、担持液を接触させることで、モリブデン、リンおよびコバルトまたはニッケルを含有する水素化精製触媒を製造する方法において、モリブデン、リンおよびコバルトまたはニッケルを含む担持液を調製し、担体を担持液に接触させる工程を含み、

担持液中のリンに対するモリブデンのモル比が2.5～7.0であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が3.5～9.0であり、かつ、コバルトおよびニッケルの合計に対するモリブデンのモル比が1.9～2.8であり、

担持液のpHが、2～5であり、

担持液のラマン分光スペクトルが、 $965\text{ cm}^{-1}$ から $975\text{ cm}^{-1}$ の間にピークトップを有する水素化精製触媒の製造方法。

2. 担体を担持液に接触させる工程の後に、酸化雰囲気下で焼成する工程を含む請求項1に記載の水素化精製触媒の製造方法。

3. 担持液のラマン分光スペクトルが、 $935\text{ cm}^{-1}$ から $945\text{ cm}^{-1}$ の間にピークトップを有し、 $965\text{ cm}^{-1}$ から $975\text{ cm}^{-1}$ の間のピークトップが、 $935\text{ cm}^{-1}$ から $945\text{ cm}^{-1}$ の間のピークトップよりも高い請求項1に記載の水素化精製触媒の製造方法。

4. 担持液のラマン分光スペクトルが、 $965\text{ cm}^{-1}$ から $975\text{ cm}^{-1}$ の間のピークトップよりも低い $1040\text{ cm}^{-1}$ から $1050\text{ cm}^{-1}$ の間のピークトップを有するか、または、 $1040\text{ cm}^{-1}$ から $1050\text{ cm}^{-1}$ の間のピークトップを有さない請求項1に記載の水素化精製触媒の製造方法。

5. 担持液中のリンに対するモリブデンのモル比が4.1～6.5であり、リンに対するモリブデン、コバルトおよびニッケルの合計のモル比が5.0～9.0であり、かつ、担持液のpHが3～5である請求項1に記載の水素化精製触媒の製造方法。

Fig. 1

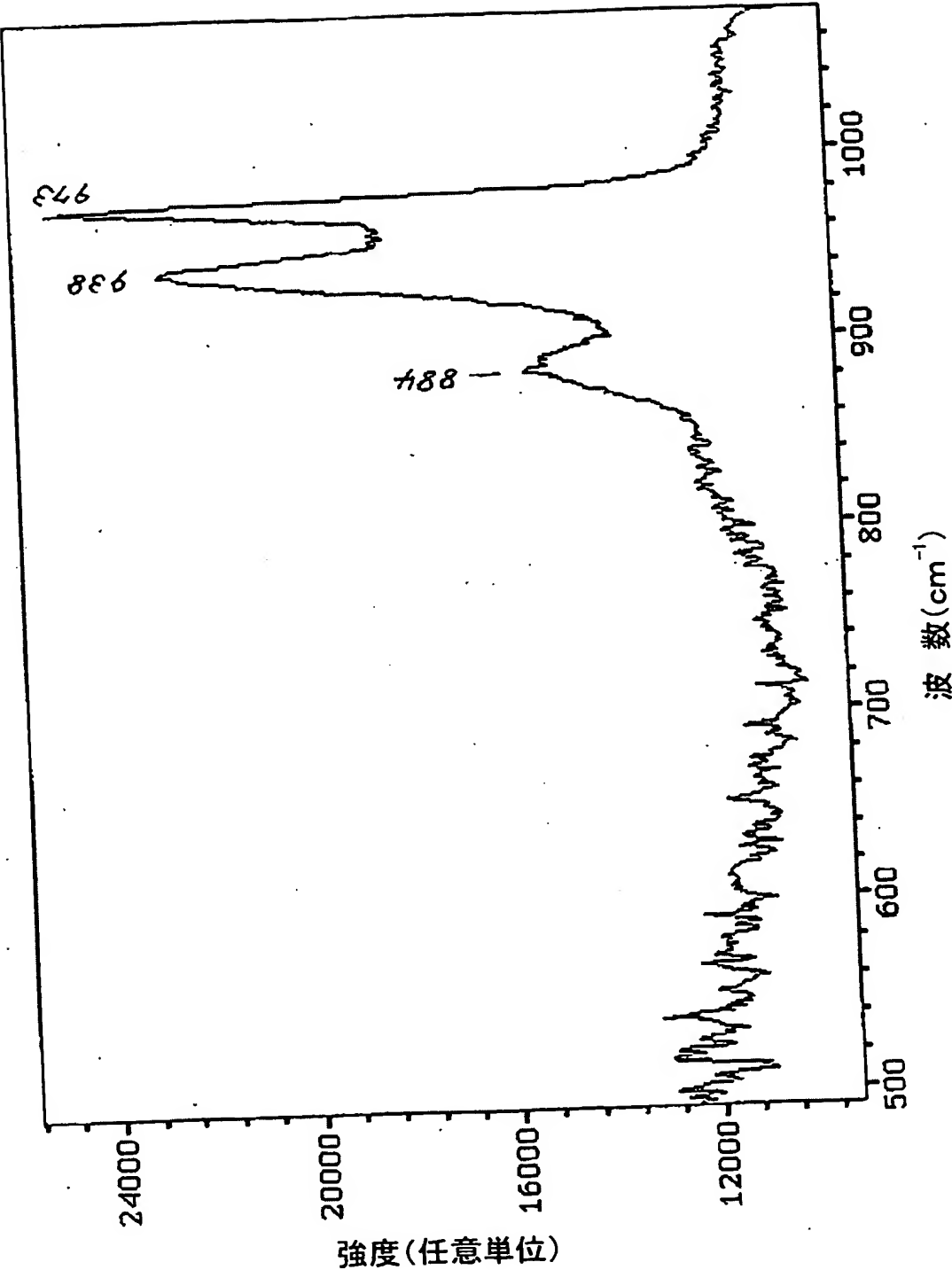




Fig. 2

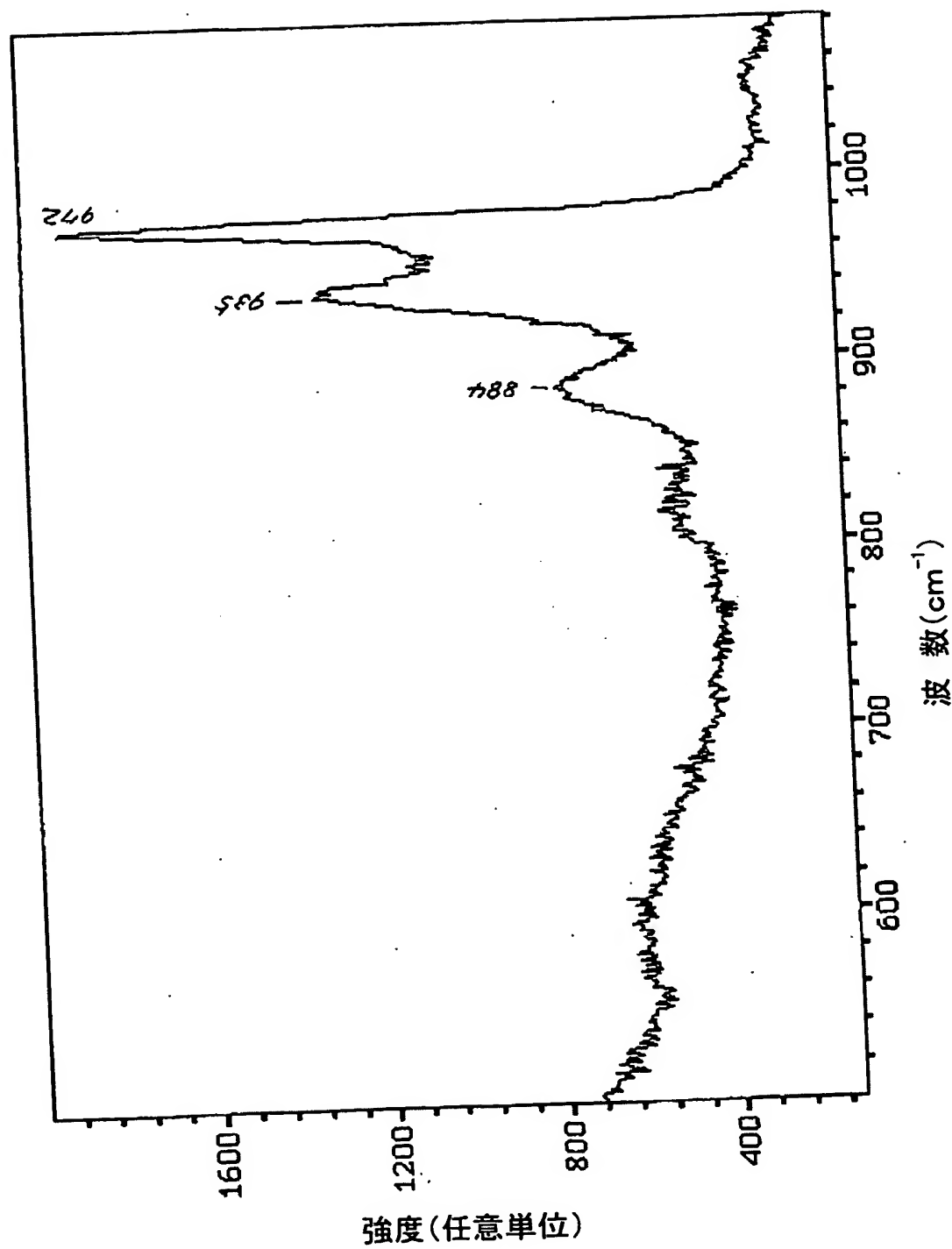


Fig. 3

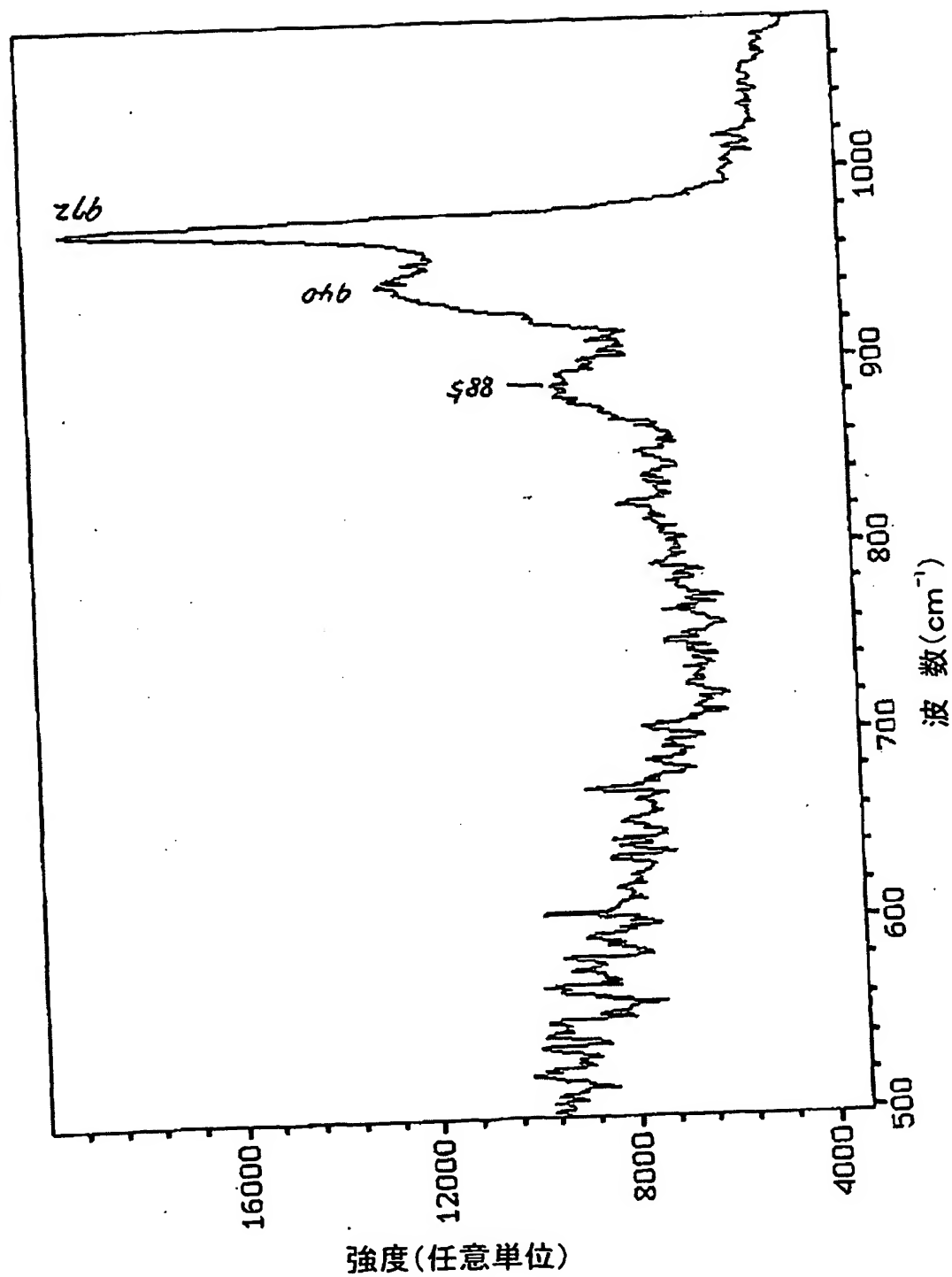


Fig. 4

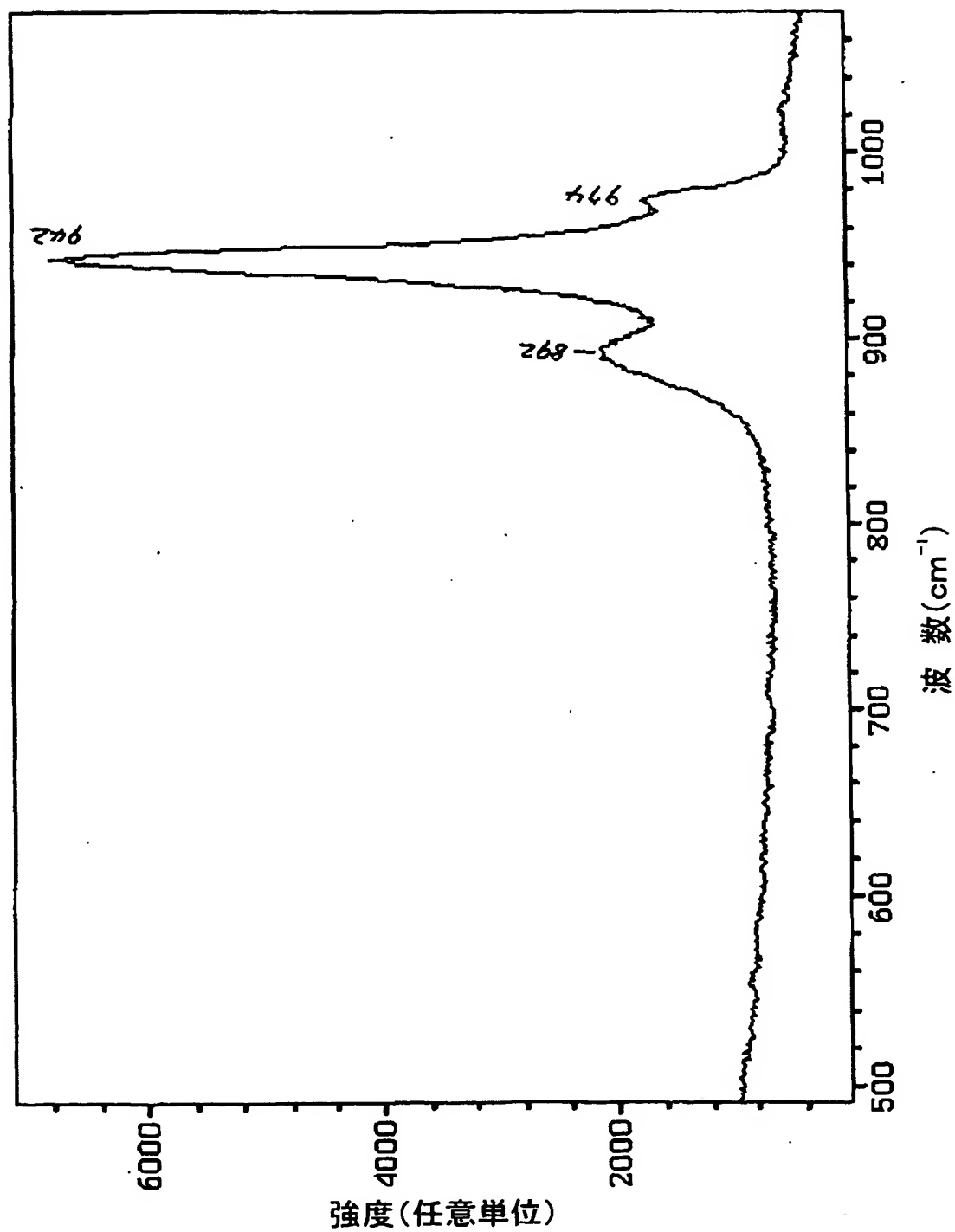


Fig. 5

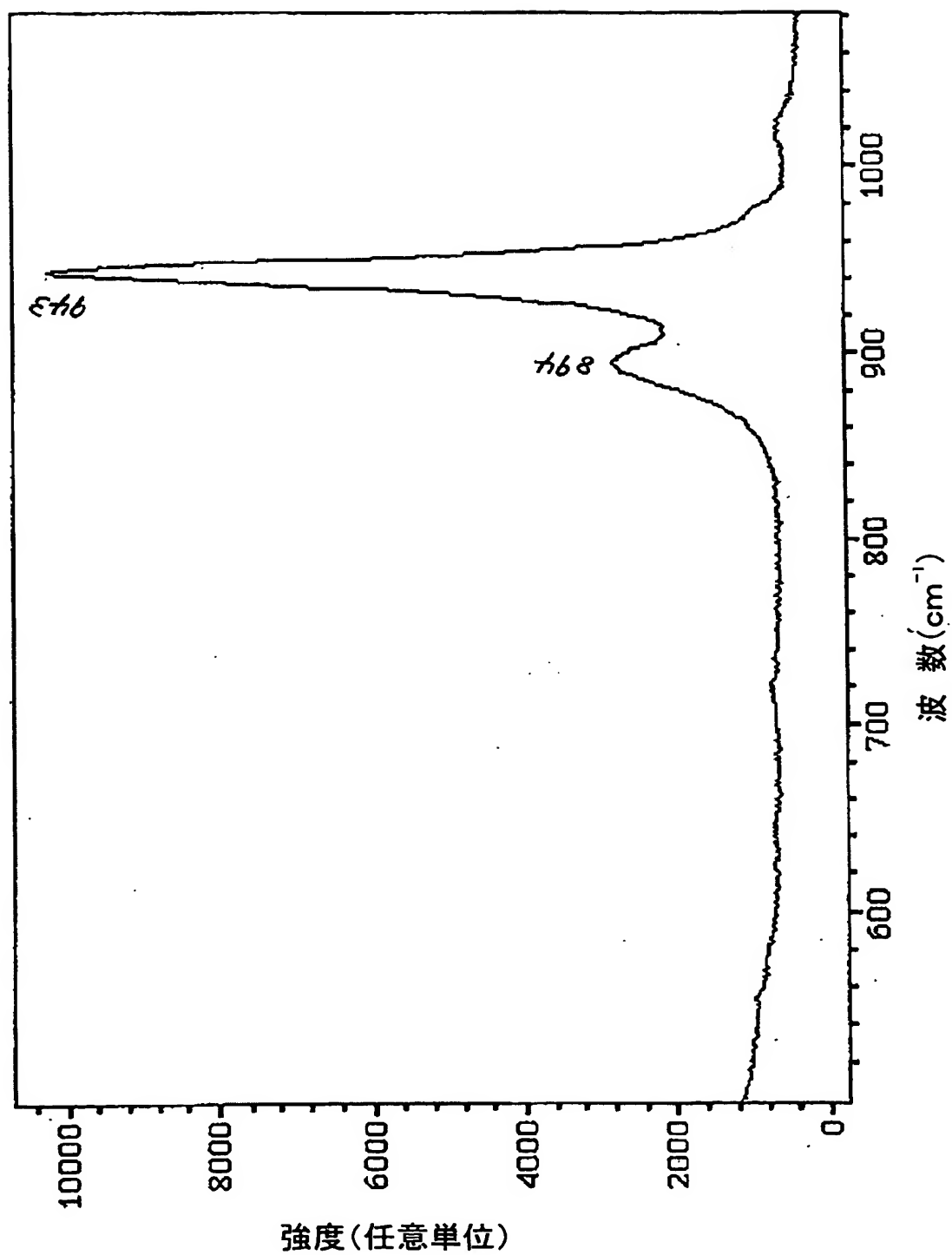


Fig. 6

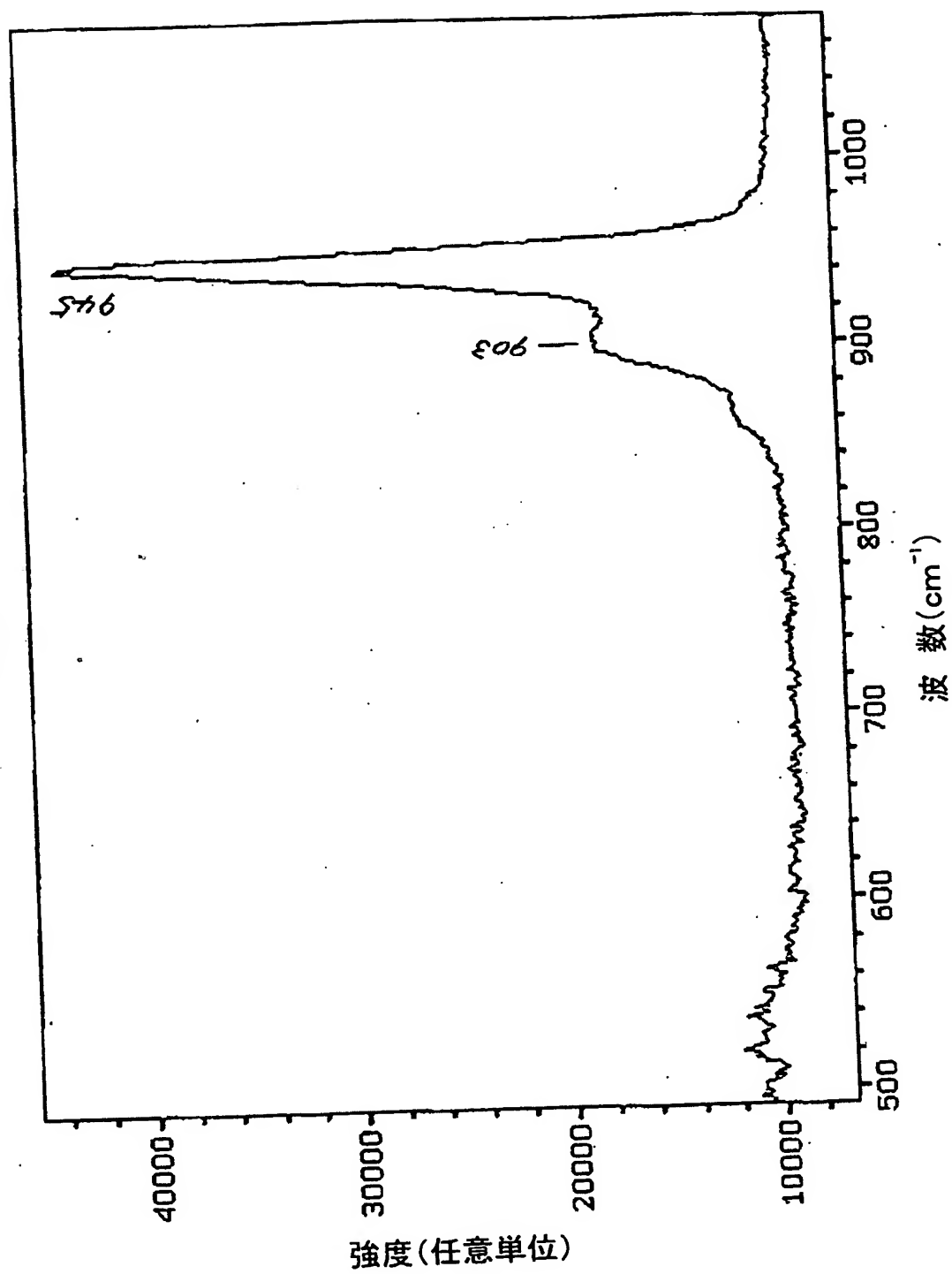
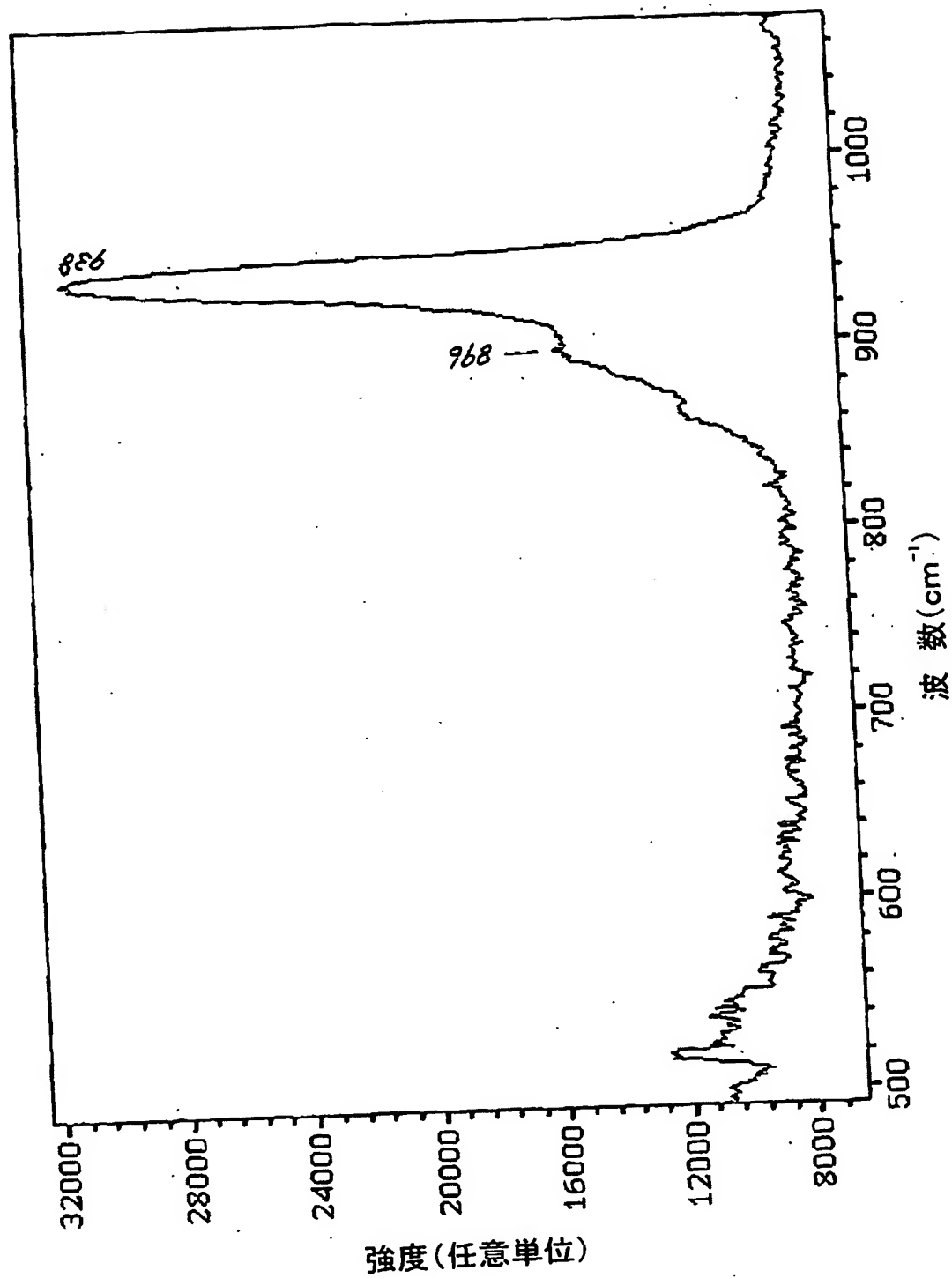


Fig. 7



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11025

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J27/19, B01J37/02, C10G45/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | EP 1172141 A1 (JAPAN ENERGY CORP.),<br>16 January, 2002 (16.01.02),<br>Claims 1, 6 to 8; Par. Nos. [0026], [0028]<br>& WO 00/62924 A1<br>Claims 1, 6 to 8; example 1, comparative<br>example 2 | 1-5                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 November, 2003 (17.11.03)

Date of mailing of the international search report  
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J27/19, B01J37/02, C10G45/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X               | EP 1172141 A1 (JAPAN ENERGY CORPORATION)<br>2002.01.16, 請求項1, 請求項6-8, [0026], [0028]<br>& WO 00/62924 A1, 請求項1, 請求項6-8,<br>実施例1, 比較例2 | 1-5              |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.11.03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子



4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416